

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT

Full  
Text

AN 1992-412042 [50] WPIDS  
 DNC C1992-182939  
 TI Prepn. of alpha olefin unsatd. carboxylate copolymer without using large amt. of Lewis acid - using catalyst contg. cpd. contg. Gp-IVB transition metal and coordinate complex cpd. of cation with anion contg. e.g. Gp-VB metal.  
 DC A17 E12  
 PA (IDEK) IDEMITSU KOSAN CO LTD  
 CYC 1  
 PI JP--04309508 A 19921102 (199250)\* 7p C08F-210-00  
 ADT JP--04309508 A 1991JP-0099498 19910404  
 PRAI 1991JP-0099498 19910404  
 IC ICM C08F-210-00  
 ICS C08F-004-652  
 AB JP 04309508 A UPAB: 19931116  
 Prepn. comprises using catalyst contg. (A) a transition metal cpd. contg. a Gp. IVB transition metal and (B) a coordinate complex cpd. of a cation with an anion, and opt. (C) an organo Al cpd. In the anion, gps. are bonded with metals belonging to Gp. VB, VIB, VIIB, VIII, IB, IIB, IIIA, IVA and/or VA.  
 Pref. cpd. (A) is, e.g., (pentamethyl cyclopentadienyl) trimethylzirconium, bis(cyclopentadienyl) dimethylzirconium or ethylene bis(indenyl) dimethylzirconium. Cpd. (B) is, e.g., triethyl ammonium tetraphenylborate, ferrocenium tetraphenylborate or Ag tetraphenylborate.  
 ADVANTAGE - Alpha-olefin and unsatd. carboxylate are copolymerised with good efficiency without using a large amt. of Lewis acid. A large amt. of aluminosilane is not used, so that the productivity is improved and the reaction prod. is prevented from colouring and deteriorating.  
 In an example, 1 mmol cyclopentadienyl Zr trimethyl, 1 mmol triethylammonium tetra (pentafluorophenyl) borate and 50 ml toluene were reacted at room temp. for 4 hr. After the solvent was evaporated off, the residue was washed with 20 ml petroleum ether, dried and then dissolved in 50 ml toluene to obtain the catalyst soln. The catalyst soln. (0.1 mmol calculated as the transient metal component), was put in 100 ml toluene. To the mixt. was introduced ethylene and 50 mmol ethyl acrylate. While ethylene was continuously introduced, the copolymerisation reaction was carried out at an inside pressure of 10 kg/cm<sup>2</sup>G for 2 hr. The reaction prod. was put in methanol. The obtd. deposits were reacted with a mixed HCl/methanol solvent and extracted from acetone for 5 hr. to remove an amorphous polymer. The residue was dried at 80 deg. C for 2 hr. to obtain a white copolymer (6.5g). The copolymer contained 4.1 mol.% of ethyl acrylate, had a wt. average mol. wt. of 18,000, a number average mol. wt. of 7300 and m.pt. of 131 deg  
 Dwg. 0/6  
 FS CPI  
 FA AB; DCN  
 MC CPI: A02-A06; A04-F06A; A04-G01A; E05-B02; E05-C; E05-L02A; E05-M; E10-B04D

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-309508

(43) 公開日 平成4年(1992)11月2日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 210/00	M J S	9053-4 J		
4/652	M F G	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平3-99498	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月4日	(72) 発明者	松本 淳一 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72) 発明者	安部 正和 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン／不飽和カルボン酸エステル共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】  $\alpha$ -オレフィンと不飽和カルボン酸エステルとを多量のルイス酸を用いることなく共重合性良く共重合する。

【構成】 下記化合物 (A), (B) または (A), (B), (C) を主成分とする触媒を用いて  $\alpha$ -オレフィンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合を行なう。

(A) 周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属を含有する遷移金属化合物

(B) カチオンと複数の基が周期律表のVB族, VIB族, VIIB族, VIIIB族, IB族, IIB族, IIIA族, IVA族およびVA族から選ばれる元素に結合したアニオンとからなる配位錯化合物

(C) 有機アルミニウム化合物

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化合物(A)および(B)を主成分とする触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合を行なうことを特徴とする $\alpha$ -オレフィン/不飽和カルボン酸エステル共重合体の製造方法。

(A) 周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属を含有する遷移金属化合物

(B) カチオンと複数の基が周期律表のVB族, VIB族, VIIB族, VIIIB族, IB族, IIB族, IIIA族, IVA族およびVA族から選ばれる元素に結合したアニオンとからなる配位錯化合物

【請求項2】 請求項1記載の化合物(A)および(B)ならびに下記化合物(C)を主成分とする触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合を行なうことを特徴とする $\alpha$ -オレフィン/不飽和カルボン酸エステル共重合体の製造方法。

(C) 有機アルミニウム化合物

【請求項3】 化合物(B)として、周期律表のIIIB族, IVB族, VB族, VIB族, VIIB族, VIIIB族, IA族, IB族, IIA族およびIIB族から選ばれる元素を含むカチオンと、複数の基が周期律表のVB族, VIB族, VIIB族, VIIIB族, IB族, IIB族, IIIA族, IVA族およびVA族から選ばれる元素に結合したアニオンとからなる配位錯化合物を用いる請求項1または2記載の $\alpha$ -オレフィン/不飽和カルボン酸エステル共重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、 $\alpha$ -オレフィンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体を多量のルイス酸を使用することなく効率よく製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】一般に、ポリオレフィンには優れた性質を有する樹脂であるが、化学的に不活性であるため、接着性や印刷性、染色性に劣っている。これに対し、ポリオレフィンの有する上記欠点を解消するため、 $\alpha$ -オレフィンにこれと共重合可能な不飽和化合物を共重合することが種々考えられている。このような手段として、例えば特公昭49-23317号公報では、ルイス酸化合物の存在下に、エチレンとアクリル酸エステル等との共重合を行なう方法が提案されている。しかし、この方法は、共重合活性が充分でない上、共重合体の組成を任意に制御することができないという欠点がある。

【0003】また、特開昭59-43003号、同60-262807号、同61-278508号公報等には、エチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体の製造方法が提案されているが、これらの方法においては、共重合反応時に不飽和カルボン酸エステルと同量あ

るいはそれ以上という多量のルイス酸を必要とする欠点がある。さらに、特開昭64-14217号公報には、ニッケル化合物/アルミノキサン系触媒を用いたエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体の製造方法が提案されているが、得られる共重合体中の不飽和カルボン酸エステルの含有量が非常に低く、共重合性に乏しいという欠点がある。

【0004】ところで、カチオン性の遷移金属錯体によるオレフィン重合は、古くから報告されている。例えば、(1) Nattaらはチタノセンジクロライド/トリエチルアルミニウムを触媒としてエチレンを重合することを報告している(J. Polymer Sci., 26, 120(1964))。また、Breslowらはチタノセンジクロライド/ジメチルアルミニウムクロライド触媒によるエチレンの重合を報告している(J. Am. Chem. Soc., 79, 5072(1957))。さらに、Dyachkovskiiらはチタノセンジクロライド/ジメチルアルミニウムクロライド触媒によるエチレンの重合活性はチタノセンモノメチルカチオンであることを示唆している(J. Polymer Sci., 16, 2333(1967))。しかし、これらの方法におけるエチレン活性は極端に低いものである。

【0005】(2) Jordanらはジルコノセンジメチルとテトラフェニル硼酸銀との反応により[ビスシクロペンタジエニルジルコニウムメチル(テトラヒドロフラン)] [テトラフェニル硼酸]を合成、単離するとともに、それによるエチレンの重合を報告している(J. Am. Chem. Soc., 108, 7410(1986))。また、彼らはジルコノセンジベンジルとテトラフェニル硼酸フェロセニウムとの反応により[ビスシクロペンタジエニルジルコニウムベンジル(テトラヒドロフラン)] [テトラフェニル硼酸]を合成、単離している(J. Am. Chem. Soc., 109, 4111(1987))。しかし、これらの触媒においてもエチレンがわずかに重合することが確認されたが、重合活性は極端に低いものである。

【0006】(3) Turnerらはテトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラトリル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウムなどの特定のアミンを含有した硼素錯体とメタロセン化合物を触媒とした $\alpha$ -オレフィンの重合方法を提案している(特表平1-502036号公報)。しかし、このような触媒系の適用は $\alpha$ -オレフィンの単独重合、共重合に限定されたもので、不飽和カルボン酸エステルへの展開はなされていないのが現状である。本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、多量のルイス酸を用いることなく $\alpha$ -オレフィンと不飽和カルボン酸エステルとを共重合性良く共重合することができる方法を提供することを目的とする。

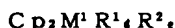
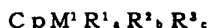
## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来の方法における問題点を解決すべく種々検討を重ねた結果、周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属を含有する

遷移金属化合物と、カチオンと複数の基が周期律表のVB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族およびVA族から選ばれる元素に結合したアニオンとからなる配位錯化合物とを主成分とする触媒を用いることにより、多量のルイス酸を使用することなく、共重合性の極めてよいエチレン/不飽和カルボン酸エステル共重合体の製造が可能であることを見出した。

【0008】従って、本発明は、不飽和カルボン酸エステルと $\alpha$ -オレフィンとの共重合を、下記化合物(A)および(B)を主成分とする触媒または下記化合物(A)、(B)および(C)を主成分とする触媒を用いて行なうことを特徴とする $\alpha$ -オレフィン/不飽和カルボン酸エステル共重合体の製造方法を提供する。

(A) 周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属を含有す\*



〔(I)～(IV)式中 $\text{M}^1$ はTi、ZrまたはHf原子を示し、Cpはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基または置換フルオレニル基を示す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ はそれぞれ水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数1～20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基、けい素原子を含む置換基、あるいはカルボニル、酸素分子、窒素分子、ルイス塩基、鎖状不飽和炭化水素または環状不飽和炭化水素等の配位子を示し、Aは共有結合による架橋を示す。a、bおよびcはそれぞれ0～3の整数、dおよびeはそれぞれ0～2の整数、fは0～6の整数、g、h、iおよびjはそれぞれ0～4の整数を示す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。上記Cpが置換基を有する場合には、当該置換基は炭素数1～20のアルキル基が好ましい。(II)式および(III)式において、2つのCpは同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。〕

【0010】上記(I)～(III)式における置換シクロペンタジエニル基としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチル

#### \* 遷移金属化合物

(B) カチオンと複数の基が周期律表のVB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族およびVA族から選ばれる元素に結合したアニオンとからなる配位錯化合物

(C) 有機アルミニウム化合物

【0009】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明において、化合物(A)としては、周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属、すなわちチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)またはハフニウム(Hf)を含有する化合物であればいずれのものでも使用できるが、特に下記一般式(I)、(II)または(III)で示されるシクロペンタジエニル化合物またはこれらの誘導体あるいは下記一般式(IV)で示される化合物またはこれらの誘導体が好適である。



シクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。 $\text{R}^1$ ～ $\text{R}^4$ の具体例としては、例えば、ハロゲン原子としてF、Cl、Br、I；炭素数1～20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数1～20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基；炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基；炭素数1～20のアシルオキシ基としてヘプタデシルカルボニルオキシ基；けい素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基；ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾエート等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、2,2'-ビピリジン、フェナントリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；鎖状不飽和炭化水素としてエチレン、ブタジエン、1-ペンテン、イソプレン、ペンタジエン、1-ヘキセンおよびこれらの誘導体；環状不飽和炭化水素としてベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエンおよびこれらの誘導体などが挙げられる。Aの共有結合による架橋としては、例えばメチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋等が挙げられる。

5

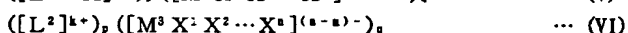
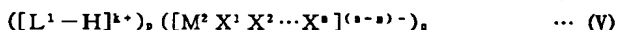
【0011】(I)～(III)式の化合物の中で特に好ましいのは、(I)式の化合物では $R^1 \sim R^3$ の中の少なくとも2つ、(II)、(III)式の化合物では $R^1$ 、 $R^2$ の少なくとも1つが、炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～20のアリール基のものである。このような化合物として、例えば下記のものおよびこれら化合物のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムで置換した化合物が挙げられる。

(I) 式の化合物

(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(テトラメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(ジメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(トリメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、

【0012】(II) 式の化合物

ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、  
ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム \* 30



(但し、 $L^2$ は $M^4$ 、 $R^5 R^6 M^5$ または $R^7$ 、Cである)

〔(V)、(VI)式中、 $L^1$ はルイス塩基、 $M^2$ および $M^3$ はそれぞれ周期律表のVB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族およびVA族から選ばれる元素、 $M^4$ および $M^5$ はそれぞれ周期律表のIIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IA族、IB族、IIA族およびIIB族から選ばれる元素、 $X^1 \sim X^q$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基またはハロゲン原子を示し、 $R^5$ および $R^6$ はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基またはフルオレニル基、 $R^7$ はアルキル基を示す。 $m$ は $M^2$ 、 $M^3$ の原子価で1～7の整数、 $n$ は2～8の整数、 $k$ は $L^1-H$ 、 $L^2$ のイオン価数で1～7の整数、 $p$ は1以上の整数、 $q = (p \times k) / (n-m)$ である。〕

6

\*ム、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)クロロメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ヒドリドメチルジルコニウム、

(III) 式の化合物

エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、

【0013】また、上記一般式(I)、(II)、(III)で示されるシクロペンタジエニル化合物以外のものも本発明の効果を損なうものではない。そのような化合物の例としては前記(IV)式の化合物が挙げられ、例えばテトラベンジルジルコニウム、ビス(2,5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)ジメチルジルコニウムなどのアルキル基および/またはアルコキシ基を持つチタニウム化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物が挙げられる。

【0014】本発明において、化合物(B)の種類は必ずしも制限されないが、下記式(V)あるいは(VI)で示される化合物、特に(VI)式の化合物を好適に使用することができる。

【0015】上記ルイス塩基の具体例としては、(A)の化合物について述べたものと同じものが挙げられる。 $M^2$ および $M^3$ の具体例としてはB、Al、Si、P、As、Sb等、 $M^4$ の具体例としてはLi、Na、Ag、Cu等、 $M^5$ の具体例としてはFe、Co、Ni等が挙げられる。 $X^1 \sim X^q$ の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基；アルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基；アリールオキシ基としてフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基；炭素数1～20のアルキル基としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、*p*-トリル基、ベンジル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、4-ターシャリーブチ

ルフェニル基, 2, 6-ジメチルフェニル基, 3, 5-ジメチルフェニル基, 2, 4-ジメチルフェニル基, 1, 2-ジメチルフェニル基; ハロゲンとしてF, Cl, Br, I; 有機メタロイド基として五メチルアンチモン基, トリメチルシリル基, トリメチルゲルミル基, ジフェニルアルシニル基, ジシクロヘキシルアンチモン基, ジフェニル硼素基が挙げられる。R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>の置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基, プチルシクロペンタジエニル基, ペンタメチルシクロペンタジエニル基が挙げられる。

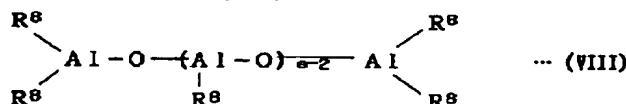
【0016】(V), (VI) 式の化合物の中で、具体的には、下記のを特に好適に使用できる。

#### (V) 式の化合物

テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム, ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム



(R<sup>a</sup>は炭素数1~18、好ましくは1~12のアルキル基, アルケニル基, アリール基, アラルキル基等の炭化水素基, Yは水素原子またはハロゲン原子を表わす。rは1≤r≤3の範囲のものである。) 具体的には、トリメチルアルミニウム, トリエチルアルミニウム, トリイソブチルアルミニウム, ジメチルアルミニウムクロリド※



で表わされる鎖状アルミノキサン。(R<sup>a</sup>は式(VII)と同じものを示す。sは重合度を表わし、通常3~50である。)



で表わされる繰り返し単位を有する環状アルキルアルミノキサン。(R<sup>a</sup>は式(VII)と同じものを示す。また、sは重合度を表わし、好ましい繰り返し単位数は3~50である。)(VII)~(IX)式の化合物の中で好ましくは(VII)式の化合物で、特に好ましくは(VII)式の化合物でr=3のものである。

【0020】上記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段に特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有

\*ウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム

#### (VI) 式の化合物

テトラフェニル硼酸フェロセニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸アセチルフェロセニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ホルミルフェロセニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸シアノフェロセニウム, テトラフェニル硼酸銀, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸銀, テトラフェニル硼酸トリチル, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリチル, ヘキサフルオロ砒素酸銀, ヘキサフルオロアンチモン酸銀, テトラフルオロ硼酸銀, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸リチウム

【0017】(C)成分である有機アルミニウム化合物としては、一般式(VII), (VIII)または(IX)で表わされるものが挙げられる。

#### … (VII)

※ド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等である。

【0018】

【化1】

★【0019】

【化2】

… (IX)

機アルミニウム化合物と反応させる方法などがある。

(VII)~(IX)式の化合物の中で好ましくは(VII)式の化合物で、特に好ましくは(VII)式の化合物でr=3のものである。

【0021】本発明で用いる触媒は、上記(A)成分と(B)成分とを主成分とするものである。また、本発明で用いる他の触媒は、上記(A)成分と(B)成分と(C)成分とを主成分とするものである。(A), (B)成分は予め接触させ、接触生成物を分離、洗浄して使用してもよく、重合系内で接触させて使用してもよい。この場合、(A)成分と(B)成分の使用条件は限定されないが、(A)成分:(B)成分の比(モル比)を1:0.01~1:100、特に1:1~1:10とすることが好ましい。また、温度は-100~250℃

の範囲とすることができ、圧力、時間は任意に設定することができる。また、(C)成分の使用量は、(A)成分1molに対し通常0~500mol、好ましくは5~100molである。(C)成分を用いると重合活性の向上を図ることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になる。なお、(C)成分は、(A)成分、(B)成分あるいは(A)成分と(B)成分との接触生成物と接触させて用いてもよい。接触は、あらかじめ接触させてもよく、重合系内で接触させても\*



(R<sup>9</sup>は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基を示し、R<sup>10</sup>は炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。tは0~20の整数を示す。で表される化合物が良好に用いられる。

【0024】上記一般式(x)で表される化合物として、具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸n-オクチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、α-クロロアクリル酸メチル等のα-置換アクリル酸エステル、3-ブテン酸メチル、4-ペンテン酸メチル、8-ノネン酸メチル、10-ウンデセン酸メチル等のカルボン酸エステル等を挙げることができ、これらを単独であるいは二種以上を混合して用いることができる。不飽和カルボン酸エステルのα-オレフィンに対する使用割合は、目的とする共重合体に要求される物性に応じて任意に選定すればよい。

【0025】また、本発明においては、必要に応じて上記以外の共重合可能な不飽和単量体成分を使用してもよい。このような任意に共重合されてもよい不飽和単量体として、具体的には、α-オレフィンのうち先に使用されていないもの、不飽和カルボン酸エステルのうち先に使用されていないもの、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエンなどの環状ジエン、ブタジエン、イソブレン、1,5-ヘキサジエンなど鎖状ジエンを挙げることができる。

【0026】重合条件に関し、重合温度は-100~250℃、特に0~100℃とすることが好ましい。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/遷移金属(モル比)および原料モノマー/配位錯化合物(モル比)が100~10<sup>8</sup>、特に100~10<sup>5</sup>となることが好ましい。さらに、重合時間は通常5分~10時間、反応圧力は常圧~100Kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは常圧~30Kg/cm<sup>2</sup>Gである。重合に際しての分子量調節は、公知の手段、例えば水素の添加等により行なえばよい。

【0027】重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族

\*よい。

【0022】本発明は上記触媒を用いてα-オレフィンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合を行なうものである。この場合、α-オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1等の炭素数2~25のものを好適に使用することができる。これらの中で特に好ましいのはエチレンである。

【0023】また、不飽和カルボン酸エステルとしては、特に制限はないが、下記一般式



炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、2種以上のものを組合せてもよい。また、α-オレフィン等のモノマーを溶媒として用いてもよい。重合の形式は特に制限はなく、連続重合、非連続重合のいずれも可能である。上記のようにして重合を行なうことにより、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.01~2.0dl/gの共重合体を製造することができる。

【0028】

【実施例】次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

<テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウムの調製>プロモペンタフルオロベンゼン(152mmol)とブチルリチウム(152mmol)より調製したペンタフルオロフェニルリチウムを45mmolの三塩化硼素とヘキサン中で反応させてトリ(ペンタフルオロフェニル)硼素を得た。トリ(ペンタフルオロフェニル)硼素(41mmol)とペンタフルオロフェニルリチウム(41mmol)とを反応させることにより、リチウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素を単離した。次に、リチウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素(16mmol)とトリエチルアミン塩酸塩(16mmol)とを水中で反応させることにより、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウムを12.8mmol得ることができた。

【0029】生成物が目的生成物であることは、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMRで確認した。

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>5</sub>):

-CH<sub>3</sub> 1.31ppm

-CH<sub>2</sub>- 3.27ppm

<sup>13</sup>C-NMR:

-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> 150.7, 147.5, 140.7, 138.7, 137.4, 133.5ppm

-CH<sub>2</sub>- 48.2ppm

-CH<sub>3</sub>- 9.1ppm

【0030】<触媒の調製>(シクロペンタジエニル)

ジルコニウムトリメチル1mmolとテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム1mmolとをトルエン50ml中で室温で4時間反応させる。溶媒を留去した後、固体を石油エーテル20mlで洗浄する。乾燥後トルエン50mlに溶解し、触媒溶液とした。

【0031】＜重合＞内容積1リットルのオートクレーブに、アルゴン雰囲気下、溶媒のトルエン400mlを入れ、次いで上記で得られた触媒を遷移金属成分として0.1mmol加えた。引き続き、内温を50℃に昇温した後、エチレンを導入した。エチレン導入と同時にアク  
10 リル酸エチル50mmolを添加した。エチレンを連続的に導入し、内圧を10Kg/cm<sup>2</sup>Gに保持しつつ、2時間共重合反応を行なった。反応終了後、エチレンを脱圧し、生成物をメタノール中に注入して沈殿させた。得られた固体共重合体を濾別回収して、塩酸-メタノール混合液で脱灰処理した後、5時間アセトン抽出して、非晶質重合体を除去した。抽出残物を80℃にて2時間減圧乾燥し、白色の共重合体6.5gを得た。得られた共重合体の赤外線吸収（IR）スペクトルによれば、ア  
20 クリル酸エチルの含有量は4.1mol%であった。また、得られた共重合体の重量平均分子量（Mw）は18000であり、数平均分子量（Mn）は7300であった。さらに、融点（Tm）は131℃であった。なお、Mw、Mnは、135℃において、溶媒として1, 2, 4-トリクロロベンゼンを用いて測定した。

#### 【0032】実施例2

＜[Cp<sub>2</sub>Fe][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]の合成＞(Jolly, W. L. The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1970, P487により合成)フェロセン（3.7g, 20.0mmol）と濃硫酸40mlを室温で1時間反応させると、濃紺溶液が得られた。これを1リットルの水に投入して攪拌し、得られた深青色水溶液をLi[B(C  
30 6F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]（13.7g, 20.0mmol; J. Organometal. Chem., 2(1964)245の方法により合成）の水溶液500mlに加えた。落ちてきた淡青色沈殿を濾取し、水500mlで5回洗浄した後減圧乾燥したところ、目的とした生成物（テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸

フェロセニウム）14.7gが得られた。

【0033】＜重合＞1リットルのオートクレーブに乾燥トルエン400ml、トリイソブチルアルミニウム1mmol、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェ  
ロセニウム0.05mmol、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル0.05mmolを装填し、50℃に昇温後、エチレンを導入した。エチレン導入と同時に、アクリル酸エチル50mmolを添加した。エチ  
レンを連続的に導入し、内圧を10Kg/cm<sup>2</sup>Gに保持しつつ、2時間共重合反応を行ない、共重合体19.3gを得た。共重合体中のアクリル酸エチルの含有量は4.6mol%であった。実施例1と同様に、得られた共重合体のMw、Mnを測定したところ、Mwは25400であり、Mnは10600であった。また、Tmは130℃であった。

#### 【0034】実施例3

1リットルのオートクレーブに乾燥ヘキサン400mlを装填し、予め混合しておいたトリイソブチルアルミニウム1mmol、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコ  
ニウムジクロリド0.05mmolおよびテトラ（ペン  
タフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム0.05mmolの混合トルエン溶液を加え、70℃に昇温した後、エチレンを導入した。エチレン導入と同時に、ア  
クリル酸エチル100mmolを添加した。エチレンを連続的に導入し、内圧を10Kg/cm<sup>2</sup>Gに保持しつつ、2時間共重合反応を行ない、共重合体9.1gを得  
た。共重合体のアクリル酸エチルの含有量は9.3mol%であった。また、得られた共重合体のMwは20200、Mnは8800であった。また、Tmは128  
30 ℃であった。

#### 【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、α-オレフィン/不飽和カルボン酸エステル共重合体を、多量のルイス酸を使用することなく共重合性良く効率的に製造することができる。また、本発明方法は、アルミノキサンを多量に用いる必要がないため、重合後における生成物の脱灰という負荷が著しく軽減され、劣化や着色を良好に防止することができると共に、生産性を向上させることができるという利点も有する。。